Ueber die

n-Oxychlorphosphine des Diphenylamins und des p-Chloranilins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Paul Otto

aus Schlaube i. Schles.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1895.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0002

Einleitung.

Ebenso wie sich die Reste des Phosphortrichlorids PCl_2 und PCl auf verschiedene Weise in organische Verbindungen einführen lassen, so ist dies auch bei den entsprechenden Resten des Phosphoroxydchlorids $POCl_2$ und POCl der Fall.

So gelangt man bei der Substituirung eines oder zweier Chloratome durch Amidoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe, z. B. durch den Anilinrest C_6H_5NH, zu den Anilidophosphorsäurechloriden $C_6H_5NHPOCl_2$ und $(C_6H_5NH)_2POCl$. Werden alle drei Chloratome substituirt, so erhält man die neutralen Amidoderivate der Orthophosphorsäure z. B. das Orthophosphorsäureanilid $(C_6H_5NH)_3PO$. Um einen einheitlichen Namen für diese Körper einzuführen, nannte A. Michaelis,[1]) zum Unterschiede von den wahren Chlorphosphinen und Oxychlorphosphinen, bei welchen die Reste PCl_2 und $POCl_2$ an Kohlenstoff gebunden sind, diejenigen Verbindungen, bei denen die genannten Reste an Stickstoff gebunden sind, n-Chlorphosphine oder n-Oxychlorphosphine. Die Verbindung $C_6H_5NHPOCl_2$ würde demnach also den Namen Anilin-n-oxychlorphosphin führen, und die zweite mögliche Verbindung $(C_6H_5NH)_2POCl$ von der ersteren als secundäres n-Oxychlorphosphin

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 27. S. 2556.

unterschieden werden. Das Phosphorsäureanilid $(C_6H_5NH)_3PO$ muss dann nach dieser Nomenclatur als tertiäres n-Phosphinoxyd bezeichnet werden. An die n-Oxychlorphosphine schliessen sich die n-Phosphinsäuren, z. B. $C_6H_5NHPO(OH)_2$ Anilin-n-phosphinsäure und $(C_6H_5NH)_2POOH$ Dianilin-n-phosphinsäure. Am längsten bekannt sind die tertiären n-Phosphinoxyde, während die n-Oxychlorphosphine erst in letzter Zeit als isolirte Verbindungen erhalten wurden.

Das zuerst dargestellte tertiäre n-Phosphinoxyd war das des Anilins, oder das Orthophosphorsäureanilid, welches von H. Schiff[1]) im Jahre 1857 erhalten wurde. Später wurde dasselbe von A. Michaelis und von Soden[2]) näher studirt, weil es mit dem Triamidotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_5NH)_3PO$ isomer ist. P. Rudert[3]) stellte die entsprechenden homologen Verbindungen, das Orthophosphorsäureortho- und p-Toluid dar. Diese tertiären Phosphine sind alle sehr beständige Körper.

Von den secundären Phosphinen waren bis vor kurzer Zeit nur die Säuren bekannt. Man hatte zwar auch die Chloride derselben erhalten, aber nicht isolirt, da man annahm, dass sich dieselben leicht zersetzen. So erhielt A. Michaelis und v. Soden[4]) die Dianilidoorthophosphorsäure, P. Rudert[5]) die Di-Paratoluido- und die Di-Orthotoluidoorthophosphorsäure.

Schulze[6]) zeigte nun, dass die Chloride sehr beständig sind und sich selbst mit Wasser nicht

---

[1]) Annalen 101, S. 303.

[2]) und [4]) Annalen 229. S. 335.

[3]) und [5]) Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

[6]) Inaug.-Dissert. Rostock 1894; Ber. d. D. Chem.-Ges. 27. S. 2574.

zersetzen. Er erhielt aus einem 48 Stunden am Rückflusskühler erhitzten Gemisch von 2 Molekülen salzsaurem Anilin und einem Molekül Phosphoroxychlorid 15—20 % Danilin-n-oxychlorphosphin $(C_6H_5NH)_2POCl$. In ähnlicher Weise stellte er auch das Di-para-Toluidin-n-oxychlorposphin und das Di-ortho-Toluidin-n-oxychlorphosphin dar. Hieraus erhielt er dann die entsprechenden Säuren als schön krystallisirende Körper, welche A. Michaelis und v. Soden und P. Rudert schon erhalten hatten, aber nur als amorphes weisses Pulver, da ihre Säure offenbar nicht völlig rein war. Ebenso erhielt Schulze von den secundären Phosphinsäuren eine Reihe von schön krystallisirenden Salzen und Estern.

Auch von den primären n-Oxychlorphosphinen ist schon früher ein Derivat, der Anilin-n-phosphinsäurephenylester $C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2$ [1]) von O. Wallach und Heymer erhalten worden, indem dieselben Anilin und Phenol zu Phophoroxychlorid tropften und das entstandene Product mit Natronlauge behandelten. Schulze [2]) erhielt das entsprechende n-Oxychlorphosphin indem er ein Molekül salzsaures Anilin mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Dasselbe bildete würfelförmige Krystalle, die bei 80° C. schmolzen und an der Luft nicht rauchten. In derselben Weise erhielt er auch das p. Toluidin-n-oxychlorphosphin

$$\text{p. } C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHPOCl_2\end{cases}$$

und das o. Toluidin-n-oxychlorphosphin

$$\text{o. } C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHPOCl_2\end{cases}$$

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 1875.
[2]) Inaug.-Dissert. Rostock 1894.

Diese Verbindungen sind in alkalischen Flüssigkeiten zwar ohne Abscheiden von Anilin löslich, es lässt sich aber aus dieser Lösung eine Anilin-n-phosphinsäure $C_6H_5NHPO(OH)_2$ oder eine o, p. Toluidin-n-phosphinsäure:

$$\text{o, p. } C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHPO(OH)_2\end{cases}$$

nicht abscheiden. Dagegen wurden von Schulze eine Reihe von Esterderivaten dieser Säure erhalten.

Anilin-n-phosphinsäureaethylester:

$$C_6H_5NHPO(OC_2H_5)_2$$

Anilin-n-phosphinsäurephenylester:

$$C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2$$

Anilin-n-phosphinsäure p. kretylester:

$$C_6H_5NHPO(OC_6H_4CH_3)_2$$

p. und o. Toluidin-n-phosphinsäureaetylester:

$$\text{o. und p. } C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHPO(OC_2H_5)_2\end{cases}$$

p. und o. Toluidin-n-phosphinsäurephenylester:

$$\text{o. und p. } C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHPO(OC_6H_5)_2\end{cases}$$

p. und o. Toluidin-n-phosphinsäure- p. kresylester:

$$\text{o. und p. } C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NHPO(OC_6H_4CH_3)_2\end{cases}$$

Durch diese interessanten Resultate von Schulze veranlasst, untersuchte ich auf Rath von Herrn Professor Dr. A. Michaelis in einem Teil meiner Arbeit die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf secundäre Monoamine, im anderen die Einwirkung desselben auf primäre Monoamine, bei denen im Radical ein Wasserstoffatom durch Chlor substituirt ist. Bei ersterem Versuche wandte ich Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ an, bei letzterem p. Chloranilin $C_6H_4ClNH_2$. Wie der experimentelle Teil zeigen wird, sind die erhaltenen Verbindungen teilweise

den bis jetzt bekannten n-Oxychlorphosphinen analog, teilweise zeigen sie aber ganz andere hochinteressante Reactionen.

Auf Diphenylamin wirkt Phosphoroxychlorid nur beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr ein, indem ein sehr beständiger Körper entsteht, der dem Diphenylamin selbst sehr ähnlich ist und aus dem leicht Ester, sowie gemischte tertiäre Phosphine erhalten werden konnten.

Das p. Chloranilin-n-Oxychlorphosphin ist selbst ein sehr unbeständiger Körper, bildet aber leicht beständige n-Phosphinsäuren. Beim starken Erhitzen des secundären n-Oxychlorphosphins des p. Chloranilins entstand unter Entwickelung von Salzsäure ein Derivat des Phosphorsäureimidoamids:

$$\begin{matrix} C_6H_4ClNH \\ C_6H_4ClN \end{matrix} \diagdown\!\!\!\diagup PO.$$

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Diphenylamin.

Zuerst erhitzte ich ein Molekül (56 gr) Diphenylamin mit zwei Molekülen (103 gr) Phosphoroxychlorid 8 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, wobei aber keine Reaction erfolgte und kein Salzsäuregas entwich; auch bei längerem Erhitzen fand keine Einwirkung statt.

Alsdann nahm ich den Versuch im Oelbade bei verschiedenen Temperaturen 120, 130, 140, 150, 160° C. vor, wobei sich aber der gewünschte Körper auch nicht gebildet zu haben schien. Denn als ich den bei 150° C. 10 Stunden erhitzten Kolbeninhalt, welcher eine gelbe ölige Flüssigkeit bildete, mit Petrolaether extrahirte und den Extract zur Krystallisation in einen luftverdünnten Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin stellte, hatten sich nach einiger Zeit schöne weisse glänzende Krystalle ausgeschieden, die auf Phosphor geprüft, keine Spur desselben ergaben, nur Chlor war nachzuweisen. Der Schmelzpunkt war 180° C. Es schien sich also nur salzsaures Diphenylamin gebildet zu haben. Zum Beweise stellte ich mir salzsaures Diphenylamin dar, indem ich in aetherische Lösung von $(C_6H_5)_2NH$ trockenes Salzsäuregas leitete. Das so erhaltene Salz hatte die-

selben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt, wie das bei meinem Versuche entstandene.

Das n-Oxychlorphosphin durch Zusatz von Aluminiumchlorid zu erhalten, war auch ohne Erfolg.

Ich untersuchte nun die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Diphenylamin durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, indem ich ein Molekül Diphenylamin und zwei Moleküle Phosphoroxychlorid 12 Stunden auf 190—200° C. erhitzte, wobei sich eine dunkelgrüne, zähe Masse bildete. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter Druck Salzsäuregas. Der Röhreninhalt wurde nun mit Petrolaether extrahirt und zur Krystallisation über Schwefelsäure und Paraffin gestellt. Nach einiger Zeit schieden sich grüne Krystalle ab, welche nochmals aus Petrolaether umkrystallisirt sehr schön weiss wurden. Eine qualitative Probe auf Chlor und Phosphor ergab, dass beide vorhanden waren. Der Schmelzpunkt lag bei 57° C., woraus aber kein Schluss zu ziehen war, da der Schmelzpunkt vom Diphenylamin nur um 3° niedriger liegt. Ich schritt deshalb zur quantitativen Bestimmung von Phosphor und Chlor.

I. Chlorbestimmung.

0,2985 gr angewandter Substanz ergaben 0,3008 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 24,92 % Cl.

II. Chlorbestimmung.

0,2617 gr angewandter Substanz ergaben 0,2687 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 24,50 % Cl.

Phosphorbestimmung.

0,3398 gr angewandter Substanz ergaben 0,1290 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,59 % P.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_6H_5)_2NPOCl_2$	I.	II.
24,82 % Cl	24,92	24,50
10,85 % P	10,59	—

Das Diphenylamin-n-oxychlorphosphin war also auf diese Art entstanden, nur die Ausbeute war noch eine sehr geringe. Ich versuchte nun dieselbe zu erhöhen, indem ich die Einwirkung bei verschiedenen Temperaturen vornahm, wobei ich zu folgenden Resultaten gelangte.

Bei 120° C. keine Einwirkung.
„ 130° „ „ „
„ 140° „ 5% Ausbeute.
„ 150° „ 5% „
„ 160° „ 20% „
„ 170° „ 15% „
„ 190—200° C. 4% Ausbeute.

Beim Erhitzen auf noch höhere Temperaturen trat Zersetzung ein.

Bei einem 12stündigen Erhitzen auf 160° C. erhielt ich hiernach die grösste Ausbeute. Dem Anschein nach schien die Ausbeute aber durch das vom Petrolaether aufgenommene Phosphoroxychlorid noch sehr vermindert zu werden. Ich suchte deshalb das letztere zu entfernen, indem ich den Petrolaether-Auszug in Eiswasser goss. Es schieden sich sofort hellgrüne Blättchen ab, welche einmal aus Petrolaether umkrystallisirt, vollständig weiss waren. Die Ausbeute betrug jetzt ungefähr 50% analysenreines Material vom angewandten Diphenylamin.

Chlorbestimmung.

0,2797 gr angewandter Substanz ergaben 0,2726 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 24,53% Cl.

Der Körper zersetzt sich also in Eiswasser nicht so schnell, und lässt sich auf diese Weise das Phosphoroxychlorid leicht entfernen.

Ein Versuch, den Körper aus dem salzsauren Salze des Diphenylamins und Phosphoroxychlorid

durch Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu erhalten, zeigte, dass auf diese Weise das Diphenylamin-n-oxychlorphosphin auch entsteht, aber nur in so geringer Menge, dass man von dieser Darstellungsweise absehen kann. Die erhaltene Substanz reichte gerade zu einer Schmelzpunkt- und einer Chlorbestimmung aus, welche folgende Resultate ergab.

Schmelzpunkt 57° C.

Chlorbestimmung.

0,2814 gr angewandter Substanz ergaben 0,2870 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 25,22% Cl.

Die beste Darstellungsweise des Diphenylamin-n-oxychlorphosphins ist nach den angestellten Versuchen also folgende:

Ein Molekül trockenes Diphenylamin wird mit zwei Molekülen Phosporoxychlorid im Schiessrohr 12 Stunden auf 160°C. erhitzt. Nach vorsichtigem Oeffnen der Röhre wird der Inhalt $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit wasserfreiem unter 50° C. siedenden Petrolaether extrahirt. Der Auszug wird hierauf in Eiswasser gegossen, worauf sich der Körper sofort in grünlich-weissen Blättchen abscheidet, dieselben werden abgesaugt, mit Filtrirpapier schnell abgepresst und im Exsiccator über Natronkalk getrocknet. Die Krystalle werden alsdann in Petrolaether durch Erhitzen im Kolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr gelöst und die Lösung in luftverdünntem Raum über Schwefelsäure und Paraffin zur Krystallisation gestellt. Nach 24 Stunden ist der Körper vollständig auskrystallisirt. Die Krystalle werden zur Entfernung der Mutterlauge mit Filtrirpapier abgepresst und über Natrumkalk aufbewahrt. Der Körper ist jetzt vollständig weiss und analysenrein und schmilzt bei

57° C. zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder zu Blättchen erstarrt. Die vollständige Analyse ergab folgende Resultate.

Verbrennung.

0,3550 gr angewandter Substanz ergaben 0,1207 gr H_2O und 0,6575 gr CO_2 entsprechend einem Gehalte von 3,77 % H und 50,50 % C.

I. Stickstoffbestimmung.

0,2802 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 17° C. = 12,2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 5,05 % N.

II. Stickstoffbestimmung.

0,2898 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Temperatur von 17° C. = 12 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 4,81 % N.

I. Phosphorbestimmung.

0,5082 gr angewandter Substanz ergaben 0,1787 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,90 % P.

II. Phosphorbestimmung.

0,3012 gr angewandter Substanz ergaben 0,1153 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,96 % P.

Chlorbestimmung.

0,2860 gr angewandter Substanz ergaben 0,2905 gr Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 24,77 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C 50,34	50,50	— %
H 3,50	3,77	— %
N 4,90	4,81	5,05 %
P 10,85	10,90	10,96 %
Cl 24,82	24,77	— %

Die Verbrennungen wurden mit einem Gemisch von Bleichromat und Kupferoxyd im einerseits geschlossenem Rohr ausgeführt.

Zur Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz mit Aetzkalk gemischt, im offenen 8 mm weiten Rohre, unter Hindurchleiten von Sauerstoff, im Verbrennungsofen geglüht, dann der Röhreninhalt in Wasser gegossen und in Salpetersäure gelöst. Die weitere Bestimmung des Phosphors geschah in bekannter Weise durch Ausfällen mit Molybdänflüssigkeit etc.

Die Bestimmung des Chlors wurde ebenfalls durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk im einerseits geschlossenen Rohr, hier ohne Hindurchleiten von Sauerstoff vorgenommen.

Das Diphenylamin-n-oxychlorphosphin ist ein an der Luft ziemlich beständiger Körper. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Aether, Chloroform und kaltem Petrolaether. In heissem Petrolaether löst es sich ziemlich leicht und krystallisirt daraus in schönen weissen Blättchen die sich am Licht schwach grün färben. In Eiswasser zersetzt es sich fast garnicht, langsam in Wasser von etwa 20° C. Heisses Wasser, und Säuren zersetzen es schnell zu Diphenylamin und Phosphorsäure. Unzersetzt destillirbar ist es nicht, auch nicht im luftverdünnten Raum. Behandelt man es mit Alkalien, besonders aber mit heissem Ammoniak, so erhält man die betreffenden Salze der Diphenylamin-n-phosphinsäure.

Diphenylamin-n-phosphinsäure.

$$O=P\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\(OH)_2\end{cases}$$

Wie schon vorhin erwähnt, erhält man die Salze derselben durch Behandeln des Diphenylamin-n-oxy-

chlorphosphins mit Alkalien, besonders aber mit heissem Ammoniak. Durch Salzsäure entstand dann die Diphenylamin-n-phosphinsäure. Dieselbe zersetzt sich aber so leicht in Diphenylamin und Phosphorsäure, dass eine Untersuchung derselben nicht möglich war, ausserdem konnte ich auch nicht genügendes Material zu einer solchen erhalten. Schulze[1]) konnte die Anilin-n-phosphinsäure bei dem entsprechenden n-Oxychlorphosphin garnicht erhalten, da dieselbe nicht beständig ist. Dagegen entstand sie, wie ich weiter unten zeigen werde, beim p-Chloranilin sehr leicht und in grossen Mengen.

Einwirkung von Brom auf Diphenylamin-n-oxychlorphosphin.

Zunächst brachte ich eine Lösung von einem Molekül Diphenylamin-n-oxychlorphosphin in Chloroform mit einem Molekül Brom in der Kälte zusammen. Nach ungefähr 10 Stunden hatte sich ein Krystallbrei gebildet, welcher abgesaugt und auf Thonteller getrocknet wurde. In dem erhaltenen Körper war kein Brom, dagegen im Filtrat nach Zusatz von Wasser Phosphorsäure nachzuweisen. Das angewandte Diphenylamin-n-oxychlorphosphin war also in Diphenylamin und Phosphoroxybromchlorid gespalten, welches durch die Behandlung mit Wasser in Phosphorsäure überging. Die Bildung des Phosphoroxybromchlorids fand wahrscheinlich durch secundäre Spaltung nach folgender Gleichung statt:

$$(C_6H_5)_2NPOCl_2 + HBr = (C_6H_5)_2NH + POCl_2Br.$$

---

[1]) Inaug. Dissert. Rostock. 1894.

Noch leichter tritt eine Zersetzung ein, wenn man mit Brom erwärmt.

Lässt man einen grossen Ueberschuss von Brom im Sonnenlicht auf das n-Oxychlorphosphin einwirken, so erhält man nach einiger Zeit einen Krystallbrei von schönen Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt, auf Thontellern getrocknet und zur Entfernung des gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge behandelt. Der durch Auswaschen von der Natronlauge befreite Rückstand wurde in Aether gelöst, bei dessen Verdunstung sich schöne seidenglänzende, nadelförmige Krystalle abschieden. Dieselben waren unlöslich im Wasser und schwer löslich im heissen Alkohol. Der Schmelzpunkt lag bei 182° C. Die Verbindung, welche keinen Phosphor enthielt, war danach offenbar Tetrabromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)_2NH$. Die Prüfung der Mutterlauge auf Phosphorsäure ergab, dass reichliche Mengen derselben vorhanden waren. Es war also eine Spaltung des n-Oxychlorphosphins und gleichzeitige Bromirung eingetreten.

Diphenylamin-n-phosphinsäureaethylester.

$$O = P\begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ (OC_2H_5)_2 \end{cases}$$

Ganz reines Diphenylamin-n-oxychlorphosphin wurde mit einem Ueberschuss von frisch über Natrium destillirtem Alkohol versetzt und im Kölbchen mit Steigerohr vorsichtig erwärmt. Das n-Oxychlorphosphin löste sich sofort in dem Alkohol auf und es stiegen schon ohne starke Erwärmung Blasen auf, ein Beweis, dass eine Reaction eingetreten war. Solange dieselbe anhielt, wurde das Kölbchen von der Flamme entfernt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit noch 10 Minuten im schwachen Sieden erhalten. Dieselbe, welche

anfangs farblos war, hatte sich jetzt schwach gelb gefärbt. Zur Trennung vom überschüssigen Alkohol wurde sie im Scheidetrichter mit Wasser versetzt und eine Zeit lang tüchtig geschüttelt, wobei sich der Ester als citronengelbes Oel am Boden abschied, welches mit Aether ausgeschüttelt und vom Wasser getrennt wurde. Zum völligen Trocknen wurde die aetherische Lösung mit kohlensaurem Kali versetzt. Nach Verdunstung des Aethers blieb ein weingelbes, zähes Oel zurück, welches anfangs nicht zur Krystallisation zu bringen war; erst nach 14tägigem Stehen bildeten sich Drusen von weissen Blättchen, welche sich schnell vermehrten, bis nach einiger Zeit das Oel vollständig zu einem weissen Krystallbrei erstarrt war. Derselbe wurde zur Entfernung der noch anhaftenden Mutterlauge auf Thonteller gestrichen und alsdann über Schwefelsäure getrocknet. Die erhaltenen Blättchen sehen matt weiss aus und fühlen sich fettig an. Von einer nochmaligen Krystallisation sah ich ab, da ich fürchtete den Ester dann gar nicht mehr zu erhalten. Wie die Analyse ergab, war der Ester auch vollständig rein.

Stickstoffbestimmung.

0,2631 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 17° C. = 10,4 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 4,62 % N.

Verbrennung.

0.2111 gr angewandter Substanz ergaben 0,1305 gr H_2O und 0,4871 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 6,86 % H und 62,90 % C.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,59	4,62 %
H 6,55	6,86 „
C 62,95	62,90 „

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. Kocht man ihn mit Wasser, so tritt nach und nach Zersetzung ein. Durch Alkalin wird er sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme verseift. Er hat einen angenehmen aromatischen Geruch nach frischem Obst.

Diphenylamin-n-phosphinsäurephenylester.

$$O = P\begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ (OC_6H_5)_2 \end{cases}$$

Wallach und Heymer[1]) erhielten einen ähnlichen Ester, indem sie ein Gemisch von Anilin und Phenol zu Phosphorpentachlorid tropfen liessen und das Product mit Natronlauge behandelten. Schulze[2]) bestätigte den Versuch von Wallach und Heymer und stellte denselben Ester durch Erhitzen von 2 Molekülen Phenol mit einem Molekül Anilin-n-oxychlorphosphin dar, wobei unter heftiger Reaction eine starke Entwickelung von Salzsäuregas stattfindet. Das als Endproduct erhaltene dicke Oel wurde mit Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung der Ester in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln erhalten.

Ich vermochte nun auch vom Diphenylamin-n-oxychlorphosphin den Phenolester zu erhalten, indem ich ein Molekül Diphenylamin-n-oxychlorphosphin mit zwei Molekülen wasserfreiem Phenol im Kölbchen auf dem Oelbade erhitzte.

Das wasserfreie Phenol stellte ich mir dar aus dem käuflichen Phenol, indem ich dasselbe im Fractionskolben mit schwalbenschwanzförmigem Ausflussrohr im luftverdünnten Raume fractionirte.

---

[1]) Bericht d. D. Chem. Ges. 1875.
[2]) Inaug.-Dissert. Rostock 1894.

Anfangs schien keine Reaction eintreten zu wollen und es entwich auch kein Salzsäuregas, ich steigerte nun die Temperatur, bis dieser Punkt eintrat. Hierbei trat aber Zersetzung ein, und nach Aufnahme der schmierigen Masse in absoluten Alkohol konnte dieselbe nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Ich versuchte nun den Ester zu erhalten, indem ich das Gemisch im Rohre einschloss und 5 Stunden im Schiessofen auf 200 ° C. erhitzte. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter Druck Salzsäuregas, der Inhalt war erstarrt und hatte eine hellbraune Farbe angenommen. Ich löste nun den Röhreninhalt in 96 % Alkohol und stellte ihn über Schwefelsäure zur Krystallisation. Nach einigen Stunden hatten sich aus der Lösung schöne, farblose Nädelchen ausgeschieden. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und auf Thonteller im Schwefelsäureexsiccator getrocknet. Da der Ester noch eine bräunliche Färbung zeigte und nicht gleichmässig schmolz, krystallisirte ich ihn noch einmal um, worauf ich ihn vollkommen farblos, in feinen Nädelchen erhielt, welche bei 180 ° C. schmolzen.

Die Analyse ergab, dass der Ester in der That entstanden war.

Stickstoffbestimmung.

0,3100 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 17 ° C. = 10,2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 3,81 % N.

Verbrennung.

0,1312 gr angewandter Substanz ergaben 0,0613 gr H_2O und 0,3483 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 5,19 % H und 71,95 % C.

Berechnet:	Gefunden:
N 3,49	3,81 %
H 4,94	5,19 %
C 71,82	71,95 %

Der Diphenylamin-n-phosphinsäurephenylester reagirt neutral. Er ist in Aether und Alkohol löslich, Wasser und Alkalien vermögen ihn nicht zu lösen.

Diphenylamin-n-phosphinsäure-para-kresylester.

$$O = P\begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ (OC_6H_4CH_3)_2 \end{cases}$$

Diesen Ester erhielt Schulze beim Anilin-n-oxychlorphosphin ebenso leicht wie den vorigen, nur wandte er hierbei eine höhere Temperatur an.

Ich konnte denselben bei gewöhnlichem Erhitzen im offenen Gefäss nicht erhalten, sondern musste wieder zu den Schiessröhren greifen. Ein Molekül Diphenylamin-n-oxychlorphosphin wurden mit zwei Molekülen trocknem Parakresol im geschlossenen Rohre 5 Stunden auf 200 ° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter Druck Salzsäuregas und der Inhalt war von zäher, harziger Consistenz und hatte eine grünlich-braune Farbe angenommen. Der Röhreninhalt wurde mit 96 % Alkohol aufgenommen und zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen schieden sich schmutzig-grüne Krystalle ab, welche auf Thonteller getrocknet und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, farblos wurden, und nur einen schwachen grünlichen Schimmer zeigten. Die so erhaltenen fast farblosen Blättchen schmolzen bei 178 ° C. zu einer klaren Flüssigkeit. Sie sind löslich in Alkohol und Aether und sehr beständig gegen Säuren und Alkalien. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung.

0,3611 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 756 mm und einer Temperatur von 21 ° C. 12,0 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 3,76 % N.

Verbrennung.

0,2139 gr angewandter Substanz ergaben 0,1134 gr H_2O und 0.5723 gr CO_2 entsprechend einem Gehalte von 5,88 % H und 72,93 % C.

Berechnet:	Gefunden:
N 3,26	3,76 %
C 72,72	72,93 %
H 5,59	5,88 %

Versuch zur Darstellung eines secundären Diphenylamin-n-oxychlorphosphins und des Diphenylamin-n-phosphinoxyds.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, erhielten Michaelis und v. Soden das Dianilin-n-oxychlorphosphin nicht isolirt, sondern nur die Säure desselben. Schulze[1]) gelang es, ersteres darzustellen, indem er zwei Moleküle reines salzsaures Anilin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid 48 Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Er erhielt dann ein Gemisch von primärem und secundärem Anilin-n-oxychlorphosphin. Durch Wasser konnte er beide von einander trennen.

Beim Diphenylamin wollte es mir trotz vielen und langen Versuchen nicht gelingen, das secundäre Diphenylamin-n-oxychlorphosphin zu erhalten.

Nach der Darstellungsmethode von Schulze die Di-Verbindung darzustellen, war nicht möglich, da das Diphenylamin mit Phosphoroxychlorid, wie

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1894.

ich schon bei der Darstellung der Mono-Verbindung bewies, beim Erhitzen in offenen Gefässen nicht reagirt. Ich stellte deshalb meine Versuche auch wieder im geschlossenen Rohr an.

I.

Zwei Moleküle (18 gr) Diphenylamin und ein Molekül (16 gr) Phosphoroxychlorid wurden im Schiessofen 24 Stunden auf 160° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war ein ganz geringer Druck wahrzunehmen, und von dem gelben Röhreninhalt löste sich nur ein kleiner Theil in Petrolaether. Der aus der Lösung auskrystallisirte Körper war, wie sein Schmelzpunkt (57° C.) und seine Eigenschaften bewiesen, reines primäres Diphenylamin-n-oxychlorphosphin. Der vom Petrolaether nicht gelöste Rückstand zersetzte sich sofort beim Behandeln mit Wasser und lieferte als Zersetzungsproduct Diphenylamin und Salzsäure.

Der Prozess war also so verlaufen, dass ein Molekül Diphenylamin mit dem einen Molekül Phosphoroxychlorid, Diphenylamin-n-oxychloridphosphin gebildet, und die frei werdende Salzsäure das andere Molekül Diphenylamin in salzsaures Salz umgewandelt hatte.

$$2(C_6H_5)_2NH + POCl_3 = (C_6H_5)_2NPOCl_2 + (C_6H_5)_2NH\,HCl.$$

II.

Beim zweiten Versuch ging ich vom Diphenylamin-n-oxychlorphosphin aus, worauf ich ein Molekül Diphenylamin einwirken liess. Der Versuch geschah ebenfalls wieder im geschlossenen Rohre bei 24stdg. Erhitzen auf 160° C. Aber auch hier fand keine Einwirkung statt. Bei Anwendung von höheren Temperaturen, 180, 200, 210° C. trat Zersetzung ein, und ich erhielt eine braune, zähe Masse, woraus

weder mit Wasser, noch mit Petrolaether etwas zu erhalten war.

Schulze hatte den gleichen Versuch mit Anilin-n-oxychlorphosphin angestellt und dabei geringe Menge Dianilin-n-oxychlorphosphin erhalten. Das Hauptproduct bestand aber aus dem bereits schon von Schiff[1]) entdeckten und später von A. Michaelis und v. Soden[2]) untersuchten Orthophosphorsäureanilid, $PO(NHC_6H_5)_3$. Auch diese letzte Verbindung konnte ich von Diphenylamin nicht auf diese und, wie ich noch zeigen werde, auch nicht auf andere Weise erhalten.

Die secundäre Diphenylamin-n-phosphinsäure zu erhalten, wollte mir auch nicht gelingen, ein Beweis, dass auch das entsprechende Chlorid nicht entstanden war. Ebenso gelang es nicht ein Diphenylamin-n-phosphinoxyd $PO[N(C_6H_5)_2]_3$ zu erhalten.

Wie schon oben erwähnt, erhielt Schulze eine entsprechende Verbindung von Anilin schon bei der Darstellung seines Dianilin-n-oxychlorphosphin aus Anilin-n-oxychlorphosphin und Anilin, viel besser aber noch durch Einwirkung von vier Molekülen Anilin auf das Anilin-n-oxychlorphosphin.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass das Phosphinoxyd beim Diphenylamin nicht entstehen würde, da schon das primäre n-Oxychlorphosphin schwer, und das secundäre gar nicht entstand. Ich versuchte die Verbindung zu erhalten, indem ich 3 Moleküle Diphenylamin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohre 24 Stunden auf 160° erhitzte Das Gemisch wurde mit Petrolaether ausgezogen, welch' letzterer aber nur sehr wenig davon löste. Der daraus aus-

[1]) Annalen 101, S. 302.
[2]) Annalen 229, S. 334.

krystallisirende Körper war wieder, wie bei der versuchten Darstellung des secundären Diphenylamin-n-oxychlorphosphins, reines Diphenylamin-n-oxychlorphosphin. Das im Petrolaether unlösliche Product, welches tief blau gefärbt war, erwies sich als ein Gemisch von salzsaurem Diphenylamin, Diphenylamin und einigen Zersetzungsproducten. — Die Verbindung war also nicht zu erhalten.

Gemischte tertiäre Phosphine.

Während wie wir oben sahen, die Chloratome des Diphenylamin-n-oxychlorphosphins nicht durch weitere Diphenylaminreste ersetzbar sind, lassen sich leicht die Reste des Anilins, Toluidins oder Piperidins einführen. Die so erhaltenen tertiären Phosphinoxyde sind sämmtlich gut krystallisirende Körper.

Ich liess auf Diphenylamin-n-oxychlorphosphin einwirken:

I. Anilin.
II. Ortho-Toluidin.
III. Piperidin.

Einwirkung von Anilin auf Diphenylamin-n-oxychlorphosphin.

Hierbei erhielt ich das Diphenylamindianilin-n-phosphinoxyd:

$$O = P \begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Die Darstellungsweise ist folgende; 4 Moleküle reines Anilin, welches vorher mit Kaliumhydrat getrocknet und dann fraktionirt worden war, wurden mit einem Molekül Diphenylamin-n-oxychlorphosphin im Rundkolben langsam, bis zur Verflüssigung erhitzt. Eine Reaction trat noch nicht

ein, sondern dieselbe begann erst allmählich bei höherem Erhitzen, während bei den von Schulze dargestellten „gemischten tertiären Phosphinen“ die Reaction schon beim Zusammenmischen der beiden Körper eintrat und bei gelindem Erwärmen sehr heftig wurde. Ich fuhr nun mit Erhitzen noch ungefähr 20 Minuten auf dem Sandbade fort, worauf die Reaction anscheinend beendet zu sein schien. Das Gemisch, welches nach dem Erkalten harzig geworden war, wurde zur Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins, tüchtig mit Wasser ausgekocht. Der übrig bleibende bläulich-weisse Rückstand war amorph und löste sich weder in kaltem noch in heissem Alkohol, nur in heissem Eisessig ging derselbe in Lösung, woraus er beim Erkalten in schönen bläulich-weissen Nädelchen ausfiel. Dieselben wurden mit Filtrirpapier abgetrocknet und zum völligen Trocknen und zur Entfernung des noch anhaftenden Eisessigs, mehrere Tage im öfters ausgesaugten Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Zur Analyse krystallisirte ich den Körper noch einmal um und erhielt folgende Resultate.

Stickstoffbestimmung.

0,1888 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 765 mm und einer Temperatur von 17° C. = 17 ccm N., entsprechend einem Gehalte von 10,50 % N.

Phosphorbestimmung.

0,1470 gr angewandter Substanz ergaben 0,0418 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 7,88 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P 7,77	7,88 %
N 10,50	10,50 %

Das Diphenylamindianilin-n-phosphinoxyd ist ein weisser, bläulich schimmernder in schönen

Nädelchen krystallisirender Körper, welcher sich nur in Eisessig löst, gegen Wasser, Säuren und Alkalien sehr beständig ist und bei 232° C. schmilzt.

Einwirkung von Ortho-Toluidin auf Diphenylamin-n-oxychlorphosphin.

Hierbei erhielt ich das Diphenylamindiorthotoluidin-n-phosphinoxyd in ähnlicher Weise wie bei der vorher beschriebenen Verbindung angegeben.

$$O=P\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_4CH_3\end{cases}$$

Zur Darstellung wurden im Rundkolben 4 Moleküle Ortho-Toluidin mit einem Molekül Diphenylamin-n-oxychlorphosphin geschmolzen und die Schmelze 20 Minuten auf dem Sandbade bei nicht zu grosser Flamme erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wurde das Gemisch in kaltes Wasser gegossen, in welchem es zu einer glasigen grünen Masse erstarrte. Diese wurde in der Reibschale mit Wasser zerrieben und zur Entfernung des salzsauren Toluidins mit Wasser und Salzsäure ausgekocht. Das erhaltene klebrige Pulver extrahirte ich, zur Trennung von noch anhaftenden Nebenprodukten, einige Male mit Aether, worauf ich eine grau-weisse amorphe Verbindung erhielt, welche über Schwefelsäure getrocknet und aus 96% Alkohol umkrystallisirt, schöne weisse Blättchen bildete, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

Phosphorbestimmung.

0,2509 gr angewandter Substanz ergaben 0,0706 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 7,85% P.

Verbrennung.

0,1871 gr angewandter Substanz ergaben 0,1039 gr H_2O und 0,5022 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 6,15% H und 73,17% C.

Berechnet:	Gefunden:
P 7,30	7,85%
H 6,08	6,15 „
C 73,06	73,17 „

Das Diphenylamindiortholuidin-n-phosphinoxyd krystallisirt in weissen Blättchen, welche bei 219° C. schmelzen und sich in Alkohol und Eisessig lösen. Gegen Säuren und Alkalien ist es sehr beständig.

Einwirkung von Piperidin auf Diphenylamin-n-oxychlorphosphin.

Wallach[1]) hat bei seinen Untersuchungen über Fluorbenzol und dessen Homologen gefunden, dass die Diazobenzolpiperidide gut krystallisirte Körper bilden. A. Michaelis und Schröter[2]) fanden, dass auch die Piperidinverbindung des Phosphazolbenzolchlorids leicht und als schön krystallisirende Körper zu erhalten sei. Hierdurch veranlasst, versuchte ich auch die Piperidinverbindung vom Diphenylamin-n-oxychlorphosphin darzustellen, und fand in der That, dass auch diese ein leicht zu erhaltender, gut krystallisirender Körper ist. Zur Darstellung derselben brachte ich ein Molekül Diphenylamin-n-oxychlorphosphin mit 4 Molekülen Piperidin im Kolben zusammen.

Im Gegensatz zu den anderen gemischten tertiären Phosphinen vom Diphenylamin-n-oxychlorphosphin, trat hier schon ohne Erwärmen eine Reaction ein.

[1]) Annalen d. Chem. 235, 233; Ber. d. D. Chem. Ges. 8 S. 893.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 27, 494.

Nachdem noch eine kurze Zeit bei kleiner Flamme erhitzt worden war, schien die Einwirkung beendet, und der Kolbeninhalt wurde fest. Derselbe wurde nun zur Entfernung des salzsauren Piperidins mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen, worauf ein weisser amorpher Körper zurückblieb, der getrocknet, dann in absoluten Alkohol gelöst, schöne weisse Nädelchen lieferte. Dieselben wurden abgesaugt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung:

0,2308 gr angewandter Substanz ergaben 0,0650 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 7,84 % P.

Verbrennung:

0,3101 gr angewandter Substanz ergaben 0,2248 gr H_2O und 0,7859 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 8,03 % H und 69,10 % C.

Berechnet:	Gefunden:
P 8,09	7,84 %
H 7,83	8,03 %
C 68,92	69,10 %

Es ist also in der That das Diphenylamin-dipiperidin - n - phosphinoxyd entstanden, welches folgende Formel besitzt.

$$O = P \begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ NC_5H_{10} \\ NC_5H_{10} \end{cases}$$

Dasselbe krystallisirt in kleinen weissen Nädelchen, welche bei 200 ° C. schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Von Alkalien wird es nicht angegriffen, dagegen tritt beim Lösen in Säuren langsam Zersetzung ein.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Para-Chloranilin.

Wie schon in der Einleitung und beim Diphenylamin-n-oxychlorphosphin erwähnt wurde, erhielt Schulze[1]) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf reines Anilin einen gut krystallisirenden Körper.

Es war nun anzunehmen, dass von substituirten Anilinen z. B. Para-Chloranilin analoge Körper zu erhalten seien, jedoch konnte ein solcher, bedingt durch das Halogenatom im Kern, wesentlich andere Eigenschaften besitzen.

Auf Rath von Herrn Professor Dr. Michaelis versuchte ich nun diesen Körper darzustellen und seine Eigenschaften kennen zu lernen.

In der That erhielt ich auch einen schön krystallisirenden Körper, welcher dem Anilin-n-oxychlorphosphin sehr ähnlich zu sein schien, aber, wie bereits in der Einleitung angeführt, zum Theil doch ganz andere Reactionen zeigte. Vom Diphenylamin-n-oxychlorphosphin unterschied er sich auch wesentlich, er war viel einfacher darzustellen, war aber nicht so beständig, sondern zersetzte sich sogar noch leichter als das Anilin-n-oxychlorphosphin.

Bei der Darstellung ging ich vom salzsauren Para-Chloranilin aus, welches ich erhielt, indem in die aetherische Lösung von Para-Chloranilin trockenes Salzsäuregas geleitet wurde. Das salzsaure Salz fiel sofort schön weiss aus und war nach Verjagen des Aethers und der überflüssigen Salzsäure und nach kurzem Trocknen über Schwefelsäure zum Gebrauche vollständig rein und staubtrocken.

Ein Molekül dieses Salzes wurde mit zwei Molekülen Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1894.

am Rückflusskühler erhitzt. Um jede Spur von Feuchtigkeit abzuhalten, verschloss ich den Kühler mit einem Chlorcalciumrohr. Mit dem Erhitzen fuhr ich so lange fort, bis sämmtliches salzsaure p-Chloranilin im Phosphoroxychlorid gelöst war, was bei 30 gr angewandtem Salz nach ungefähr 60 Stunden der Fall war. Während der Dauer des Processes entwich eine reichliche Menge von Salzsäuregas.

Die hellbraune, ölige Flüssigkeit wurde nun mit Petrolaether überschichtet und, nachdem der Kolben mit einem Chlorcalciumrohr dicht verschlossen worden war, in eine Kältemischung zur Krystallisation gestellt. Nach einigen Stunden war das Oel vollständig zu einem harten, weissen Krystallbrei erstarrt, welcher, zur Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorids, einige Male mit Petrolaether abgespült wurde.

In wasserfreiem Benzol heiss gelöst, schieden sich nach einigen Stunden schöne warzenförmige Krystalle ab, welche sich schnell vermehrten. Da nach 24 Stunden die Krystallisation beendet zu sein schien, goss ich das Benzol ab, trocknete schnell den Krystallbrei mit Filtrirpapier und stellte denselben zum völligen Trocknen und zur Entfernung des noch anhaftenden Benzols, in einem Exsiccator über Natronkalk und Paraffin.

Der so erhaltene Körper bildet schöne weisse Nadeln, welche sich sehr leicht zersetzen, und welche selbst im Exsiccator sich nur einige Zeit halten. Zu den Analysen und Versuchen musste derselbe deshalb jedesmal frisch dargestellt werden.

Die erhaltene Ausbeute war nahezu quantitativ. Ein Versuch, den Körper in kürzerer Zeit durch Erhöhen der Temperatur darzustellen, führte zu folgendem Resultat:

„Je höher die Temperatur und je kürzer die Einwirkungszeit, um so geringer die Ausbeute".

Zur Analyse wurde der frisch aus Benzol krystallisirte Körper genommen; ich erhielt damit folgende Zahlen.

I. Chlorbestimmung mit CaO.

0,3011 gr angewandter Substanz ergaben 0,5274 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 43.34 % Cl.

II. Chlorbestimmung mit NaOH.

0,2698 gr angewandter Substanz ergaben 0,3185 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 29,24 % Cl.

III. Chlorbestimmung mit NaOH.

0,2789 gr angewandter Substanz ergaben 0,3272 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 29,06 % Cl.

I. Phosphorbestimmung.

0,7319 gr angewandter Substanz ergaben 0,3275 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,32 % P.

II. Phosphorbestimmung.

0,4448 gr angewandter Substanz ergaben 0,1952 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,28 % P.

III. Phosphorbestimmung.

0,4514 gr angewandter Substanz ergaben 0,2034 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,58 % P.

Stickstoffbestimmung.

0,3334 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 747 mm und einer Temperatur von 17° C. = 17 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 5,80 % N.

Verbrennung.

0,2390 gr angewandter Substanz ergaben 0,0524 gr H_2O und 0,2605 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 2,42 % H und 29,70 % C.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cl 43,51 (CaO)	43,34	—	— %
Cl 29,01 (NaOH)	29,24,	29,06	— %
P 12,70	12,32,	12,25,	12,58 %
N 5,75	5,80	—	— %
H 2,05	2,42	—	— %
C 29,35	29,70	—	— %

Die Analysen wurden in derselben Weise ausgeführt wie beim Diphenylamin-n-oxychlorphosphin. Nur die Chlorbestimmung wurde auf zwei Arten vorgenommen:

I. Nach der schon erwähnten Art mit Aetzkalk.

II. Durch Zersetzen mit Natronlauge, wobei das Chloratom im Kern nicht angegriffen wird, sondern nur die beiden Chloratome von $POCl_2$.

Wie die angeführten Analysen beweisen, ist in der That das Para-Chloranilin-n-oxychlorphosphin: $C_6H_4ClNHPOCl_2$ entstanden. Dasselbe krystallisirt in schönen weissen Nadeln, die bei 107° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol, schwerer löslich in kaltem Benzol und unlöslich in Petrolaether. An der Luft ist das Para-Chloranilin-n-oxychlorphosphin nicht beständig, sondern zersetzt sich allmählich zu Para-Chloranilin und Phosphorsäure. Diese Zersetzung tritt sofort ein beim Lösen in Wasser oder verdünntem Alkohol. Unzersetzt destillirbar ist es auch im luftverdünnten Raume nicht. Mit Alkalien behandelt, bilden sich die betreffenden Salze der Para-Chloranilin-n-phosphinsäure, woraus sich diese Säure leicht isoliren lässt.

Einwirkung von Brom auf p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin.

Auch hier gelang es mir nicht das Para-Chloranilin-n-oxychlorphosphin unzersetzt zu bromiren, sondern ich erhielt als Spaltungsproduct das p-Chlordibromanilin von der Formel:

$$C_6H_2ClBr_2NH_2.$$

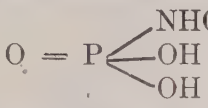
Bei der Darstellung verfuhr ich wie beim Bromiren des Diphenylamin-n-oxychlorphosphins, indem ich das in Chloroform gelöste Para-Chloranilin-n-oxychlorphosphin mit einem Ueberschuss von Brom versetzte, den sofort entstandenen Krystallbrei absaugte, trocknete und zur Entfernung des bromwasserstoffsauren Salzes mit Natronlauge behandelte. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, woraus der Körper in schönen weissen, etwas röthlich schimmernden Prismen krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 80° C. lag.

Das p-Chlordibromanilin ist bereits von Hofmann[1]) durch Bromirung von p-Chloranilin dargestellt worden. Der aus p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin erhaltene bromirte Körper ist mit dem von Hofmann vollständig identisch, er hat denselben Schmelzpunkt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Er schmilzt in Wasser zu einem braunen Oel, welches sich sehr leicht mit den Dämpfen siedenden Wassers verflüchtigt und in schönen glänzenden Nadeln im Kühlrohr ansetzt. Von conc. Schwefelsäure wird das p-Chlordibromanilin mit violetter Farbe gelöst und fällt mit Wasser wieder unverändert aus.

---

[1]) Hofmann, Ann. 53 S. 38—47.

Darstellung der Para-Chloranilin-n-phosphinsäure.



Eine primäre n-Phosphinsäure konnten Schulze[1]) beim Anilin und Herbst bei den Xylidinen nicht erhalten. Auch beim Diphenylamin-n-oxychlorphosphin erhielt ich sie nur in geringer Menge und konnte sie nicht isoliren.

Vom Para-Chloranilin-n-oxychlorphosphin war ihre Darstellung dagegen sehr einfach, so dass ich sie in grosser Menge erhalten konnte. Es lässt sich dies nur dadurch erklären, dass die leichte Bildungsweise und Beständigkeit der Säure durch das im Kern befindliche Halogenatom bedingt ist. Einen Beweis hierfür bilden Versuche, welche Herr Professor A. Michaelis mit Para-Bromanilin anstellen liess, und deren Ergebniss war, dass auch die Para-Bromanilin-n-phosphinsäure leicht mit guter Ausbeute erhalten werden kann. Zur Darstellung erwärmte ich 10 gr Para-Chloranilin-n-oxychlorphosphin mit verdünntem Ammoniak ganz schwach bis zur völligen Lösung. Nur ein ganz kleiner Theil blieb ungelöst, der wahrscheinlich von schon vorher zersetztem Chlorid herrührt. Die filtrirte und abgekühlte wasserhelle Flüssigkeit wurde tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei erwärmte sich das Gemisch so stark, dass ich, um eine Zersetzung der Säure zu verhüten, die Fällung bei starker Kühlung mit Eis vornahm. Mit dem Säurezusatz wurde bis zur schwach sauren Reaction fortgefahren, und dann der reichlich gebildete weisse, amorphe Niederschlag abgesaugt, bis zum

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1894.

Verschwinden der überschüssigen Salzsäure mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Thonteller über Schwefelsäure getrocknet. Aus Alkohol krystallisirt die Säure, wenn auch sehr schwer, in schönen seidenglänzenden Nadeln. Bei Anwendung von Natron- oder Kalilauge statt Ammoniak erhält man die Säure ebenfalls, sie ist aber schwerer rein zu bekommen und auch die Ausbeute ist eine geringere.

Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten Säure, bestätigt die Richtigkeit der Formel.

I. Verbrennung.

0,1401 gr angewandter Substanz ergaben 0,0528 gr H_2O und 0,1794 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 4,13 % H und 34,90 % C.

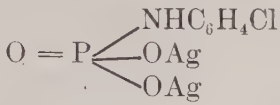
II. Verbrennung.

0,1914 gr angewandter Substanz ergaben 0,0670 gr H_2O und 0,2452 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 3,86 % H und 34,90 % C.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
H 3,37	4,13	3,86
C 34,69	34,90	34,90

Die Para - Chloranilin - n - phosphinsäure krystallisirt in weissen seidenglänzenden Nadeln, welche bei 156° C. schmelzen. Sie ist fast unlöslich in Aether und kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Wasser, zersetzt sich mit letzterem aber langsam. Sehr leicht tritt Zersetzung beim Kochen mit verdünnten Säuren ein. Von alkalischen Flüssigkeiten wird die Säure unzersetzt gelöst und fällt mit Säuren wieder unverändert aus.

Silbersalz der p-Chloranilin-n-phosphinsäure.



Anfangs wollte es mir nicht gelingen dieses Salz zu erhalten, da beim Fällen der nur schwach ammonikalischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber, zum Theil reine Säure mit ausfiel und ich somit bei der Analyse immer zu wenig Silber fand. Trotzdem, dass sich das Silbersalz in Ammoniak löst, versuchte ich dasselbe aus stark ammoniakalischer Lösung zu füllen, was mir auch unter grossem Verlust an Substanz gelang.

3 gr Para-Chloranilin-n-phosphinsäure wurden in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt. Der gebildete weisse Niederschlag wurde schnell abgesaugt, mit Wasser bis zur Entfernung des überschüssigen salpetersauren Silbers ausgewaschen und auf Thonteller über Schwefelsäure getrocknet. In heissem Wasser gelöst, krystallisirt das Silbersalz daraus in schönen Nadeln, welche sich am Licht alsbald schwarz färbten. Die Ausbeute betrug ungefähr nur 0,4 gr. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

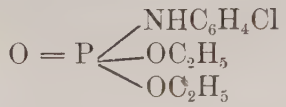
Silberbestimmung.

0,2515 gr angewandter Substanz ergaben 0,1706 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 51,05 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 51,24	51,05 %

Das Silbersalz krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser lösen, in Alkohol dagegen unlöslich sind.

p-Chloranilin-n-phosphinsäure-aethylester.



8,0 gr p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin wurden im Kolben mit einem Ueberschuss von absolutem Alkohol versetzt und langsam erwärmt. Schon bei ganz gelindem Erwärmen trat eine Reaction ein, die auch nach Fortnahme der Flamme weiter ging, indem von Zeit zu Zeit Blasen aufstiegen. Nach 10 Minuten blieb die Flüssigkeit ruhig, und ich erhitzte dann noch weitere 10 Minuten in Höhe der Siedetemperatur des Alkohols. Zur Entfernung des überschüssigen Alkohols wurde das Gemisch darauf in kaltes Wasser gegossen, worin sich alsbald ein weingelbes Oel am Boden abschied, welches einige Male mit Wasser ordentlich durchgeschüttelt wurde. Darauf wurde das Oel in Aether gelöst, der aetherische Auszug vom Wasser getrennt, mit kohlensaurem Kali vollständig getrocknet und dann der Aether verdunstet. Es blieb ein weingelbes, zähflüssiges, angenehm riechendes Oel zurück, welches nach einigen Tagen zu wachsweichen Blättchen erstarrte. Dieselben wurden auf Thonteller von der Mutterlauge getrennt und über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Analyse wurde der Ester nochmals aus Aether umkrystallisirt; ich erhielt denselben so in kleinen weissen Blättchen, welche sich durch grosse Weichheit auszeichnen und die bei 76° C. schmelzen. Der Ester ist in Alkohol, Chloroform und Aether löslich, in kaltem Wasser unlöslich; mit heissem Wasser behandelt, zersetzt er sich sofort. Durch Alkalien wird er sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme verseift.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung.

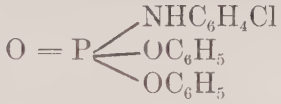
0,2344 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 22° C. = 12,0 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 5,79 % N.

Verbrennung.

0,1999 gr angewandter Substanz ergaben 0,1035 gr H_2O und 0,3311 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 5,75 % H und 45,17 % C.

Berechnet:	Gefunden:
N 5,31	5,79 %
C 45,44	45,17 %
H 5,69	5,75 %

p-Chloranilin-n-phosphinsäurephenylester.



Vom Diphenylamin-n-oxychlorphosphin erhielt ich den Phenolester nur bei starkem Erhitzen im geschlossenen Rohre.

Beim p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin war aber anzunehmen, dass die Veresterung analog der des Anilin-n-oxychlorphosphins sein würde, weshalb ich auch versuchte, nach dieser Darstellungsweise den p-Chloranilin-n-phosphinsäurephenylester zu erhalten, was mir auch ohne grosse Schwierigkeit gelang.

Zwei Moleküle wasserfreies Phenol wurden mit einem Moleküle frisch hergestellten p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin versetzt, wobei schon ohne Erwärmung eine Reaction eintrat. Zur völligen Veresterung wurde das Gemisch noch etwa 10 Minuten auf 150° C. im Oelbade erhitzt. Es hatte sich

jetzt ein dickes braunes Oel gebildet, das beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrte. Diese löste sich sehr leicht in absolutem Alkohol, woraus nach einigen Stunden grosse weingelbe Tafeln auskrystallisirten, die sich leicht durch Abpressen mit Filtrirpapier von der Mutterlauge trennen liessen. Dieselben wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und lieferten so den Ester in schwach gelb gefärbten grossen Tafeln, die bei 117° C. zu einer hellgelben Flüssigkeit schmolzen.

Der p-Chloranilin-n-phosphinsäurephenylester ist in Aether und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von Alkalien scheint er nicht angegriffen zu werden. Mit Lackmuspapier geprüft, reagirt er neutral. Die Analyse, der fein gepulverten und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle, ergab folgende Zahlen:

Verbrennung.

0,1975 gr angewandter Substanz ergaben 0,0783 gr H_2O und 0,4366 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 4,40 % H und 60,25 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C 60,08	60,25 %
H 4,17	4,40 %

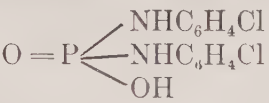
Di-p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin.

Wie schon beim Diphenylamin erwähnt, erhielt Schulze vom Anilin das Dianilin-n-oxychlorphosphin mit ziemlich guter Ausbeute. Vom Diphenylamin konnte ich weder diese Verbindung noch deren Säure erhalten. Vom p-Chloranilin erhielt ich zwar das Di-p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin, es gelang

mir aber nicht, dasselbe zu isoliren, sondern ich konnte seine Existenz nur durch die erhaltene Säure nachweisen.

Zur Darstellung wurden zwei Moleküle salzsaures p-Chloranilin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid 50 Stunden auf 150° im Oelbade am Rückflusskühler, der durch ein Chlorcalciumrohr vor Zutritt der Feuchtigkeit geschützt war, erhitzt. Das Gemisch hatte sich jetzt in eine wachsartige zähe Masse umgewandelt, die, wie die erhaltene Säure beweist, fast zum grössten Theil aus Di-p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin bestand, dasselbe aber zu isoliren, gelang mir weder mit Wasser noch auf eine andere Art.

Di-p-Chloranilin-n-phosphinsäure.



Diese Säure wurde aus dem beim vorigen Versuche erhaltenen Di-p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin dargestellt, nur traf ich bei der Darstellungsweise des letzteren, zur Vergrösserung der Ausbeute, noch einige Abänderungen, indem ich nur 10 Stunden im Oelbade auf 140° C. erhitzte. Die also erhaltene wachsartige Masse wurde in stark verdünnter Natronlauge unter schwachem Erwärmen gelöst. Es ging fast die ganze Masse in Lösung, nur ein ganz kleiner Theil, der aus p-Chloranilin bestand, blieb zurück. Die von den unlöslichen Bestandtheilen getrennte wasserhelle Flüssigkeit wurde unter Kühlung tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Man muss ziemlich kräftig kühlen, da sich das Gemisch sehr stark erwärmt und dadurch eine Zersetzung zu befürchten ist. Mit dem Zusatz der Salzsäure wurde bis zur schwach sauren Reaction fortgefahren, wobei

ein klebriger, käsiger Niederschlag entstand, der nochmals in Ammoniak gelöst und unter Schütteln mit Salzsäure wieder gefällt, eine poröse Struktur annahm, und so besser ausgewaschen werden konnte.

Den Vorgang kann man sich nach folgenden Gleichungen erklären:

I. $(C_6H_4ClNH)_2POCl + 2NaOH$
$= (C_6H_4ClNH)_2POONa + NaCl + H_2O.$

II. $(C_6H_4ClNH)_2POONa + HCl$
$= (C_6H_4ClNH)_2POOH + NaCl.$

Die amorphe Säure wurde nun abgesaugt, öfters mit Wasser ausgewaschen und auf Thonteller über Schwefelsäure getrocknet. In heissem Wasser gelöst, krystallisirt die Säure beim Erkalten in weissen silberglänzenden Blättchen, die bei 126° C. schmolzen.

Die Di-p-Chloranilin-n-phosphinsäure ist leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in heissem Wasser und fast ganz unlöslich in kaltem Wasser. Sie ist ausserordentlich beständig und wird weder von verdünnter, noch concentrirter Salzsäure, selbst bei starkem Kochen nicht zersetzt. Um dieselbe in p-Chloranilin und Phosphorsäure zu zerlegen, musste ich sie mit concentrirter Salzsäure, im geschlossenen Rohre, auf 200° C. erhitzen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Blättchen ergab:

Verbrennung.

0.2001 gr angewandter Substanz ergaben 0,0657 gr H_2O und 0,3346 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 3,64% H und 45,57% C.

Berechnet:	Gefunden:
H 3,47	3,64%
C 45,42	45,57%

Kupfersalz der Di-para-Chloranilin-n-phosphinsäure.

Das Kupfersalz wurde aus dem in Wasser gelösten Ammoniumsalz der Säure dargestellt. Letzteres wurde erhalten, indem ich die Di-p-Chloranilin-n-phosphinsäure in Ammoniak löste und den Ueberschuss derselben durch Verdampfen wieder entfernte. Aus dem Ammoniumsalz wurde das Kupfersalz erhalten durch Füllung mit reiner Kupfersulfat-Lösung, dessen freie Säure erst durch Kochen mit Kupferoxyd entfernt war. Der sofort entstandene blaugrüne Niederschlag wurde abfiltrirt und auf Thonteller getrocknet. In viel Wasser gelöst, krystallisirt das Kupfersalz daraus in sehr kleinen blaugrünen Blättchen.

Kupferbestimmung.

0,1036 gr angewandter Substanz ergaben 0,0124 gr CuO, entsprechend einem Gehalte von 9,53 % Cu.

Berechnet für die Formel:

$$\left[(C_6H_4ClNH)_2P\lessdot\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]_2Cu = 9{,}06\,\%\ Cu.$$

Das Silbersalz zu erhalten, wollte mir nicht gelingen, trotzdem ich in stark ammoniakalischer Lösung fällte. Ich fand bei den Analysen nur immer eine geringe Spur von Silber.

Bei der Darstellung des Di-p-Chloranilin-n-oxychlorphosphins stiess ich auf folgende merkwürdige Reaction.

Um das wachsartige Gemisch zu verflüssigen, erhitzte ich dasselbe über freier Flamme, als plötzlich die ganze Masse unter heftiger Reaction fest wurde. Der dabei entstandene Druck war so stark, dass das Chlorcalciumrohr vom Kühler abflog und der Kolben zersprang. Einige noch gerettete Stückchen der Substanz zeigten, dass der Kolbeninhalt aus schönen weissen Nadeln bestand.

Ich wiederholte nun den Versuch, indem ich zuerst auf bekannte Art das Di-p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin darstellte. Hierauf erhitzte ich die wachsartige Masse im offenen Kolben über freier Flamme bis zur Verflüssigung, dann etwas stärker bis zur Siedetemperatur. Plötzlich zeigten sich an den Wänden des Kolbens kleine Nadeln und in wenigen Augenblicken erstarrte der ganze Inhalt unter starker Aufblähung und Abspaltung von Salzsäure zu schönen Nadeln. Dieselben liessen sich von der anhaftenden Schmiere leicht mit Alkohol, in welchem sie unlöslich sind, trennen und blieben fast rein weiss zurück. Um sie analysenrein zu erhalten, löste ich sie unter starker Erwärmung in Eisessig, woraus der Körper beim Erkalten ebenfalls wieder in schneeweissen Nadeln auskrystallisirte. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, an der Luft und dann über Schwefelsäure getrocknet. In sehr schönen langen Nadeln erhält man den Körper, wenn man ihn in sehr viel Eisessig löst, und den letzteren langsam verdunsten lässt.

Die vollständige Analyse ergab folgende Resultate:

Chlorbestimmung.

0,2740 gr angewandter Substanz ergaben 0,2593 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 24,40 % Cl.

Phosphorbestimmung.

0,3160 gr angewandter Substanz ergaben 0,1084 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,55 % P.

Stickstoffbestimmung.

0,2442 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 16° C. = 20,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,9 % N.

I. Verbrennung.

0,1887 gr angewandter Substanz ergaben 0,0578 gr H_2O und 0,3328 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 3,39 % H und 48,06 % C.

II. Verbrennung.

0,2171 gr angewandter Substanz ergaben 0,0646 gr H_2C und 0,3836 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 3,31 % H und 48,18 % C. Nach den erhaltenen Zahlen lässt sich folgende Formel aufstellen:

$$\begin{matrix} C_6H_4ClNH \\ C_6H_4ClN \end{matrix}\!\!>\!\!PO.$$

Für dieselbe wurde

berechnet:		gefunden;	
Cl 23,70		23,40 %	
P 10,03		9,55 %	
N 9,50		9,90 %	
H 3,23	I. 3,39	II. 3,31 %	
C 48,15	I. 48,06	II. 48,18 %	

Wie schon in der Einleitung erwähnt, könnte man diese Verbindung als ein Derivat des Phosphorsäureimidoamids oder als substituirtes Oxyphosphazobenzolanilid $C_6H_5N:PONHC_6H_5$ auffassen.

Theoretisch kann man sich diesen Körper auf zwei Arten entstanden denken.

I. Aus zwei Molekülen p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin durch Abspaltung von Salzsäure und Phosphoroxychlorid nach folgender Gleichung:

$$2\ C_6H_4ClNHPOCl_2 = \begin{matrix} C_6H_4ClNH \\ C_6H_4ClN \end{matrix}\!\!>\!\!PO + POCl_3 + HCl$$

II. Aus dem Di-p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin durch Abspaltung von Salzsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_4ClNH \\ C_6H_4ClNH \end{matrix}\!\!>\!\!POCl = \begin{matrix} C_6H_4ClNH \\ C_6H_4ClN \end{matrix}\!\!>\!\!PO + HCl$$

Die hier erhaltene Verbindung ist unzweifelhaft nach der zweiten Gleichung entstanden, da ich durch die Säure nachgewiesen habe, dass der Kolbeninhalt fast nur aus Di-p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin bestand und ich durch starkes Erhitzen desselben zu dem Derivat des Phosphorsäureimidoamids gelangt bin. Den Körper nach der ersten Gleichung durch starkes Erhitzen von p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin zu erhalten, führte zu keinem Resultat.

Zu der Verbindung durch Einwirkung von einem Molekül salzsaurem p-Chloranilin auf ein Molekül p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin zu gelangen, war auch ohne Erfolg. Es entstand hierbei nur eine dunkelbraune Schmiere, die sich in Alkohol löste und nur aus Zersetzungsproducten zu bestehen schien. Den Vorgang hatte ich mir nach folgender Gleichung gedacht:

$$C_6H_4ClNHPOCl_2 + C_6H_4ClNH_2 \cdot HCl = \begin{matrix} C_6H_4ClNH \\ C_6H_4ClN \end{matrix}\!\!>\!\!PO + 3HCl.$$

Das Phosphorsäureimidoamid ist ein äusserst beständiger Körper von sehr hohem Schmelzpunkte. Nur heisser Eisessig vermag dasselbe zu lösen. Concentrirte Salzsäure zersetzt es selbst bei starkem Erhitzen im geschlossenen Rohre nicht, ebenso wird es durch concentrirte Schwefelsäure kaum verändert. Um seine Spaltung herbeizuführen, musste ich den Körper mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt war, im geschlossenen Rohre auf 200° C. erhitzten.

Verhalten des Phosphorsäureimidoamids gegen Salpetersäure.

Behufs Nitrirung des Phosphorsäureimidoamids wurde dasselbe in Eisessig gelöst und etwa das

gleiche Volumen concentrirter Salpetersäure hinzugesetzt. wobei schon eine Gelbfärbung eintrat. Das Gemisch wurde nun vorsichtig erhitzt, bis sich dasselbe orangenroth gefärbt hatte. Das Erhitzen muss sehr vorsichtig geschehen, da sich sonst die Flüssigkeit braun färbt und zersetzt. Lässt man das nitrirte Gemisch langsam erkalten, so scheiden sich schöne gelbe nadelförmige Krystalle ab. Eine bessere Ausbeute erhält man aber, wenn man die noch warme Lösung in Wasser giesst, wobei ein orangenrother Niederschlag entsteht, welcher, mit Wasser wiederholt ausgewaschen und in Eisessig heiss gelöst, in hellgelben Nadeln auskrystallisirt. Dieselben wurden abfiltrirt und auf Thonteller über Schwefelsäure getrocknet. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit konnte Phosphor nicht nachgewiesen werden, es kann also keine Zersetzung des Körpers eingetreten sein.

Stickstoffbestimmung.

0,1041 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 22° C = 13,4 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 14,58 % N.

Berechnet für die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2ClNH \\ C_6H_3NO_2ClN \end{matrix}\right\rangle PO = 14{,}39\ \%\ N.$$

Hiernach ist also der nitrirte Körper eine Dinitro-Verbindung des Phosphorsäureimidoamids. Dieselbe krystallisirt in schönen citronengelben Nadeln, dessen Schmelzpunkt ebenfalls sehr hoch liegt, so dass er auf die gewöhnliche Art nicht bestimmt werden konnte. Erhitzt man die gut trocknen Krystalle auf einem Platinblech, so verpuffen sie mit ziemlich starker Raucherscheinung.

Der Körper ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, nur heisser Eisessig löst ihn leicht, kalter dagegen nur eine ganz geringe Spur.

p-Chloranilin-n-phosphinoxyd.

$$6\,C_6H_4ClNH_2 + POCl_3 =$$

$$O = P\begin{cases} NHC_6H_4Cl \\ NHC_6H_4Cl \\ NHC_6H_4Cl \end{cases} + 3\,C_6H_4ClNH_2 \cdot HCl$$

6 Moleküle p-Chloranilin wurden in einem grossen Porzellantiegel geschmolzen und dazu tropfenweise vermittelst eines Scheidetrichters ein Molekül Phosphoroxychlorid hinzugefügt. Es tritt hierbei eine heftige Reaction ein, indem sich die Masse unter Aufschäumen stark erwärmt. Nachdem alles Phosphoroxychlorid eingetragen, wurde noch eine Zeit lang ziemlich stark erhitzt, und alsdann der Tiegelinhalt in kaltes Wasser gegossen, worin derselbe sofort zu einer glasigen Masse erstarrte. Dieselbe wurde zur Entfernung des salzsauren p-Chloranilins so lange mit Wasser ausgewaschen, bis sie in ein feines amorphes Pulver übergeführt war, welches abgesaugt, ausgewaschen und auf Thonteller getrocknet wurde. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das amorphe Pulver nach einigen Tagen in sehr kleinen blauweissen Blättchen, die vom Alkohol getrennt und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Verbrennung.

0,1744 gr angewandter Substanz ergaben 0,0610 gr H_2O und 0,3244 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 3,84 % H und 50,68 % C.

Phosphorbestimmung.

0,3250 gr angewandter Substanz ergaben 0,0805 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 6,90 % P.

Für die Formel $O = P(NHC_6H_4Cl)_3$

berechnet:	gefunden:
C 50,64	50,68 %
H 3,51	3,84 %
P 7,26	6,90 %

Das p-Chloranilin-n-phosphinoxyd ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, kaum löslich in Benzol und Chloroform. In Wasser ist es vollständig unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit concentrirten Säuren oder Alkalien tritt dagegen langsam Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 230° C.

Verhalten des p-Chloranilin-n-phosphinoxyds gegen Salpetersäure.

Rudert[1]) sagt in seiner Arbeit, dass das Phosphorsäure-ortho-Toluid gegen oxydirende Agentien wenig widerstandsfähig ist, weshalb auch ein Nitrirungsversuch nur zu unvollkommenem Resultate führte.

Von dem p-Chloranilin-n-phosphinoxyd kann man dies nicht behaupten, sondern die Nitrirung geht, vorsichtig ausgeführt, glatt vor sich, und man erhält einen schön krystallisirenden Körper.

Zur Darstellung löste ich das tertiäre Phosphin in Eisessig und setzte concentrirte Salpetersäure im geringen Ueberschuss hinzu. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Reaction ein, erst beim Erwärmen färbte sich das Gemisch gelb, worauf ich dasselbe noch 5 Minuten bei Siedetemperatur erhitzte und dabei eine hellbraune Flüssigkeit erhielt. Als dieselbe noch heiss in kaltes Wasser gegossen wurde, setzte sich sofort ein gelber, amorpher Niederschlag

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

zu Boden, der wiederholt ausgewaschen, abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Eine Prüfung des Filtrats auf Phosphor ergab, dass keine Spur davon vorhanden. Es bleibt also bei dieser Nitrirungsmethode das p. Chloranilin-n-phosphinoxyd vollständig unzersetzt.

Die aus Eisessig erhaltene Verbindung war in schönen weingelben Nadeln krystallisirt, die bei 249° C. schmelzen. Ueber die Flamme gehalten, verpufft die Nitroverbindung sofort. Sie ist leicht löslich in Chloroform und heissem Eisessig, schwerer in Benzol, Alkohol und kaltem Eisessig, sehr schwer in Aether.

Stickstoffbestimmung.

0,1126 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 758 mm und einer Temperatur von 22° C. = 15,2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 15,21% N.

Nach den gefundenen Procenten Stickstoff würden also 3 Wasserstoffatome im Kern durch NO_2 ersetzt sein, und es wäre somit ein Trinitro-p-Chloranilin-n-phosphinoxyd entstanden. Die Formel dafür ist folgende:

$$O = P\begin{cases} NHC_6H_3NO_2Cl \\ NHC_6H_3NO_2Cl \\ NHC_6H_3NO_2Cl \end{cases} = 14{,}95\,\%\,N$$

Verhalten des p-Chloranilin-n-phosphinoxyds gegen Brom.

Es sei mir gestattet, dass ich zuerst die Resultate erwähne, welche Rudert[1]) beim Bromiren seiner tertiären Phosphine erhielt.

Rudert löste z. B. das Phosphorsäure-para-Toluid in Eisessig, gab so viel Brom hinzu,

[1]) Inaug. Dissert. Rostock. 1892.

dass die Flüssigkeit bräunlich gefärbt ist und erwärmte dann bis zum Verschwinden der bräunlichen Färbung. Er erhielt hierbei einen Körper von der Formel: $O:P:(NH \cdot C_6HBr_3CH_3)_3$, also eine Verbindung mit 9 Bromatomen. Durch öfteres Umkrystallisiren reduzirte sich aber der Bromgehalt immer mehr, bis Rudert schliesslich zu dem Phosphorsäuretribrom-para-Toluid $O = P(NHC_6H_3BrCH_3)_3$ gelangte. Diese letztere Verbindung erhielt er aber sofort, wenn er das gepulverte Phosphorsäure - para - Toluid mit Wasser anrieb, einen Ueberschuss von Brom hinzufügte und die Mischung kochte, bis alles Brom vertrieben war.

Was nun meine Versuche anbetrifft, so nahm ich die Bromirung in derselben Weise wie Rudert vor, indem ich das tertiäre Phosphin in Eisessig löste. Ich erhielt hierbei aber keine Verbindung mit 9 Bromatomen, sondern gelangte direct zu der mit 3 Bromatomen, welch' letztere sehr beständig ist und auch bei häufigem Umkrystallisiren nicht die Spur von Brom verliert.

Die Darstellungsweise ist folgende: 10 gr p-Chloranilin-n-phosphinoxyd wurden in Eisessig gelöst und mit Brom im beringen Ueberschuss versetzt, worauf bis zum Verschwinden der bräunlichen Färbung im Wasserbade erwärmt wurde. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem Brei von Nadeln, derselbe wurde abgesaugt, auf Thonteller getrocknet und durch Ueberleiten von trockener Luft vom überschüssigen Brom getrennt. Ich erhielt schöne weisse, verfilzte Nadeln, welche sich aus Eisessig leicht umkrystallisiren liessen und bei 236° C. unter Gelbfärbung schmolzen. Zu demselben Körper gelangte ich auch auf folgende Weise: 10 gr p-Chloranilin-n-phosphinoxyd wurden in Eisessig gelöst, mit einem Ueberschuss von Brom versetzt und im Sonnenlicht stehen

gelassen. Schon nach einigen Stunden begann eine Abscheidung von nadelförmigen Krystallen, und nach 2 Tagen war das ganze Gemisch zu einem lockeren, voluminösen Nadelgeflecht erstarrt. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie bei der vorigen Darstellungsweise. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag auch bei 236° C. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Chlor- und Brombestimmung.

0,5511 gr angewandter Substanz ergaben 0.8194 gr AgCl + AgBr. 0,2011 gr angewandter AgCl + AgBr ergaben nach Ueberleiten von Chlorgas einen Gewichtsverlust von 0,0273 gr = 0,1153 gr AgBr.

Es bestanden somit 0,8194 gr AgCl + AgBr aus 0,3493 AgCl und 0,4701 gr AgBr, entsprechend einem Gehalte von 15,64 % Cl und 36,29 % Br.

Auf die Formel $O = P(NHC_6H_3BrCl)_3$

berechnet:	gefunden:
Cl 16,08	15,64 %
Br 36,02	36,29 %

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die Verbindung als das Tribrom-p-Chloranilin-n-phosphinoxyd zu betrachten. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in feinen weissen, filzigen Nadeln, welche in Chloroform und Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Benzol und sehr schwer sich in Aether lösen. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien sind sie vollständig unlöslich.

Gemischte tertiäre Phosphine.

Dieselben liessen sich leicht durch Einwirkung der betreffenden Körper auf das p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin erhalten und zeichnen sich alle durch grosse Beständigkeit aus. Ich liess auch hier

wie beim Diphenylamin-n-oxychlorphosphin, folgende Körper einwirken:

I. Anilin.
II. Ortho Toluidin.
III. Piperidin.

Einwirkung von Anilin auf p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin.

Zu einem Molekül p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin wurden tropfenweise 4 Moleküle wasserfreies Anilin gesetzt. Es trat hierbei starke Erwärmung ein, und die Vereinigung erfolgte unter starkem Zischen. Nachdem alles Anilin zugesetzt war, wurde zur Beendigung der Reaction bis zum Schmelzen der ganzen Masse im Oelbade erhitzt. Das noch heisse Gemisch wurde darauf in kaltes, mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, worin dasselbe zu einer festen glasigen Masse erstarrte. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure, zerfiel die Masse in ein blau-weisses amorphes Pulver, welches abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Filtrirpapier getrocknet wurde. In heissem Alkohol gelöst, krystallisirt der Körper nach einigen Tagen in sehr kleinen blau-weissen Blättchen. Schneller und ebenso rein erhält man denselben krystallisirt, wenn man die alkalische Lösung bis eben zur Trübung mit Wasser versetzt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung.

0,1624 gr angewandter Substanz ergaben 0,0554 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,92 % P.

Stickstoffbestimmung.

0,3323 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur

von 21 ° C. = 35,0 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 12,08 % N.

Für die Formel $O = PNHC_6H_4Cl(NHC_6H_5)_2$

berechnet:	gefunden:
P 8,67	8,92 %
N 11,74	12,08 %

Es hat sich also in der That das p-Chloranilin-dianilin-n-phosphinoxyd gebildet, welches bei 115 ° zu einer hellen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten wieder zu Blättchen erstarrt. Es ist löslich in Alkohol und Eisessig, dagegen in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich.

Einwirkung von o-Toluidin auf p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin.

4 Moleküle o-Toluidin wurden mit einem Molekül p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin im Kolben auf dem Sandbade geschmolzen. Es trat hierbei eine so heftige Reaction ein, dass Zersetzung eintrat, und ich den gewünschten Körper auf diese Weise nicht erhielt. Ich stellte nun den Versuch folgendermassen an: Ein Molekül p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin wurde tropfenweise mit 4 Molekülen o-Toluidin versetzt, wobei schon eine Einwirkung zu bemerken, und nach vollständigem Zusatz des Toluidins alles p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin gelöst war. Hierauf wurde die Flüssigkeit noch $^1/_4$ Stunde im schwachen Sieden erhalten und dann das noch heisse Gemisch in kaltes Wasser gegossen, worin es sofort zu röthlich gefärbten, durchsichtigen, glasigen Fäden erstarrte. Nach wiederholtem Auskochen mit Salzsäure und Wasser zerfielen diese in ein rosa gefärbtes Pulver. Zur Entfernung der Salzsäure wurde dasselbe noch

einige Male mit Wasser ausgekocht, dann abgesaugt und auf Thonteller getrocknet. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirte die Verbindung in rosa gefärbten Nadeln, welche von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Verbrennung.

0,1572 gr angewandter Substanz ergaben 0,0808 gr H_2O und 0,3574 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 5,66 % H und 62,02 % C.

Hiernach ist die erhaltene Verbindung das p - Chloranilindi - o - Toluidin - n - phosphinoxyd von der Formel:

$$O = P\begin{cases} NHC_6H_4Cl \\ NHC_6H_4CH_3 \\ NHC_6H_4CH_3 \end{cases}$$

Berechnet:	Gefunden:
H 5,44	5,66 %
C 62,25	62,02 %

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in rosa gefärbten Nadeln, die bei 150° C. schmelzen.

Einwirkung von Piperidin auf p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin.

Bei der Einwirkung von Piperidin auf Diphenylamin-n-oxychlorphosphin trat schon eine Reaction ohne Erwärmen ein, während bei der Darstellung der andern gemischten tertiären Phosphine von diesem Körper eine solche erst nach ziemlich

kräftigem Erhitzen begann. Es war deshalb anzunehmen, dass beim p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin die Reaction äusserst heftig sein würde, weshalb ich zur Darstellung des Piperidids gleich folgenden Weg einschlug.

Zu einem Molekül p-Chloranilin-n-oxychlorphosphin, welches in einem in Kältemischung stehenden Kolben gebracht worden war, wurden langsam 4 Moleküle Piperidin hinzugetropft, wobei die Vereinigung auch jetzt noch unter starkem Zischen stattfand. Nachdem alles Piperidin hinzugesetzt worden war, wurde 10 Minuten auf dem Sandbade mit kleiner Flamme und mit Unterbrechungen erhitzt. Darauf wurde der Kolbeninhalt in kaltes Wasser gegossen und zur Entfernung des salzsauren Piperidins einige Male mit Wasser ausgekocht. Der zurückbleibende schneeweisse, amorphe Körper wurde abgesaugt und auf Thonteller über Schwefelsäure getrocknet. In sehr verdünntem Alkohol gelöst, krystallisirte der Körper nach einigen Tagen in kleinen weissen glänzenden Blättchen, welche bei 175° C. zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen. Analysenrein erhält man das Piperidid auch schon, wenn man den amorphen Körper in Alkohol löst und mit Wasser wieder ausfüllt.

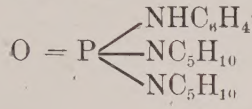
Stickstoffbestimmung.

0,1331 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 22° C. = 14,8 ccm N entsprechend einem Gehalte von 12,58 % N.

Verbrennung.

0,1272 gr angewandter Substanz ergaben 0,0878 gr H_2O und 0,2618 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 7,62 % H und 56,13 % C.

Der dargestellte Körper ist somit das p-Chloranilindiperidin-n-phosphinoxyd von der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
N 12.29	12,58 %
H 7,33	7,62 %
C 56,22	56,13 %

Das Piperidid ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, etwas schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser. Mit Salzsäure gekocht, zersetzt es sich langsam.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, sage ich für die mir dabei gütigst gewährte Unterstützung und das mir bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank.